

5 / Priority Doc.
E. Quillin
8-5-02
Atty. Dkt. No. 078096-0102

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Ferdi Schuth et al.
Title: METHOD AND APPARATUS FOR THE COMBINATORIAL
PREPARATION AND TESTING OF MATERIAL LIBRARIES BY
PHOTOACOUSTIC ANALYTICAL METHODS
Appl. No.: 09/773,534
Filing Date: February 2, 2001
Examiner: Unassigned
Art Unit: 2881

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- German Patent Application No. 100 04 816.1 filed February 4, 2000.

Respectfully submitted,

Date August 1, 2001

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5413
Facsimile: (202) 672-5399

By George E. Quillin
George E. Quillin
Attorney for Applicant
Registration No. 32,792

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 04 816.1

Anmeldetag: 4. Februar 2000

Anmelder/Inhaber: hte GmbH, Heidelberg am Neckar/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur kombinatorischen
Herstellung und Testung von Materialbibliotheken
durch photoakustische Analysemethoden

IPC: G 01 N, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 24. April 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Falsch

hte GmbH

4. Februar 2000
H30887 RI/Hc/mh

5

10 **Verfahren und Vorrichtung zur kombinatorischen Herstellung und Testung
von Materialbibliotheken durch photoakustische Analysemethoden**

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung von Materialbibliotheken und Testung derselben mittels photoakustischer Analysemethoden sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

20 Photoakustische Methoden zur Analyse von Substanzen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern sind bekannt. Der physikalische Effekt der Photoakustik beruht auf der Absorption von Lichtenergie durch ein Molekül und die nachfolgende Detektion der durch die Relaxation des Moleküls freigesetzten Wärme, die als Druckwelle in einer Meßeinrichtung durch mikrofonische Meßanordnungen meßbar ist. Die breite Anwendbarkeit der Methode beruht auf der großen Reihe von

25 molekularen Abregungsprozessen, die zu einer Erwärmung des Analyten und damit zu einer Volumenänderung führen. Der technische Aufbau für die Messung des photoakustischen Effektes ist, gemessen an anderen analytischen Techniken, relativ einfach und mit moderatem apparativem Aufwand verbunden. Die wesentlichen Bestandteile einer Meßvorrichtung zur Bestimmung von photoakustischen

30 Signalen umfassen eine anregende Lichtquelle, eine Meßeinrichtung zur Aufnahme der photoakustischen Signale, vorzugsweise ein Mikrofon, sowie eine Daten-

aufnahme- und -auswertungseinheit zur Auswertung der erzeugten Signale, sowie gegebenenfalls zur Steuerung der Lichtquelle und/oder der Meßeinrichtung.

- Bezüglich des einschlägigen Standes der Technik wird auf P. Remond, Applied Optics 1996, 35, Nr. 21, S. 4065 bis 4083 sowie A. Bohren, Infrared Physics & Technology 1997, 38, S. 423 bis 435 verwiesen.

Mit Hilfe des photoakustischen Effekts können bei geeigneter Meßanordnung mit den heute bekannten Methoden selbst Spuren von Substanzen innerhalb von wenigen Minuten Meßzeit bis in den ppm-Bereich in Gasen und Flüssigkeiten nachgewiesen werden. Es handelt sich somit bei der Photoakustik um eine der empfindlichsten und schnellsten optischen Analysetechniken (vgl. hierzu M. W. Sigrist, Optical Engineering, 1995, 34, Nr. 7, S. 1916 bis 1922).

- Kombinatorische Methoden stehen seit geraumer Zeit im Fokus des Interesses von Forschung und Entwicklung im Bereich der Materialforschung. Mit diesen kombinatorischen Methoden werden stets eine möglichst große Anzahl von verschiedenen oder auch identischen chemischen Verbindungen hergestellt und somit eine Materialbibliothek erstellt, die dann unter Verwendung einer geeigneten Technik auf nützliche Eigenschaften untersucht werden. Dabei stehen neben magnetischen, elektronischen, elektromagnetischen, optischen, elektro-optischen, elektro-mechanischen, usw. auch katalytische Eigenschaften derartiger, durch kombinatorische oder hochparallelisierte Methoden hergestellter Materialien im Mittelpunkt des Interesses. Diesbezüglich verweisen wir auf die WO 99/41005 und den darin zitierten Stand der Technik. Diese Druckschrift betrifft Arrays aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens n Kanäle n unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei n den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 besitzt. Darüber hinaus betrifft die Druckschrift ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Arrays sowie ein Verfahren zur Bestimmung der Akti-

vität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität von Katalysatoren in einem derartigen Array.

In US 4 099 923 ist eine weitgehend automatisierte Testeinheit für den Test von Heterogenkatalysatoren beschrieben. Die dort beschriebene Anlage besteht aus einem Rohrbündelreaktor, bei dem durch jedes der Rohre der gleiche Eduktfluß fließt. Im Abstrom der Rohre werden die entstandenen Produkte über ein Mehrfachventil zu einem Gaschromatographen geleitet und dort auf Zielprodukte analysiert. Die dort beschriebene Einheit bietet nur einen relativ geringen Grad der Parallelisierung, als Beispiel wurde eine Anlage mit 6 parallelen Rohren ausgeführt. Prinzipiell ist natürlich eine größere Rohranzahl denkbar. Problematisch bleibt jedoch die Tatsache, daß alle Gase in der beschriebenen Ausführung über ein Mehrfachventil zur Analytik geleitet werden und somit eine sequentielle Analyse der Proben stattfindet. Will man einen höheren Grad der Parallelisierung erreichen, so kann dies durch den Anschluß von weiteren Analysengeräten erzielt werden. Dies ist allerdings mit unerwünscht hohen Investitionen verbunden.

WO 98/15969 und US 5 959 297 beschreiben die Analyse von Materialbibliotheken mittels verfahrbarer Kapillaren, die auf definierten Plätzen Proben nehmen und diese zu einem Analysengerät führen. Auch hier gelten die selben Einschränkungen wie für US 4 099 923, es handelt sich um ein sequentielles Abarbeiten von einer endlichen Zahl von Proben, bei dem der Grad der Parallelisierung nur durch eine Erhöhung der Analysenkapazität erreicht werden kann. Für Tests von besonders großen Mengen an Bausteinen aus Materialbibliotheken ist auch diese Methode wenig geeignet.

Größere Materialbibliotheken können einfach durch die Analyse der bei der Reaktion entstehenden Wärme überprüft werden. Dabei wird nach WO 97/32208 und WO 98/15813 mittels einer thermosensitiven Kamera eine ganze Materialbibliothek auf ihre nützlichen Eigenschaften untersucht. Der Nachteil der Methode besteht im wesentlichen darin, daß die thermosensitive Kamera über die freiwer-

dende Wärme nur den Grad der Aktivität der Katalysatoren widerspiegelt. Für eine Reihe von Reaktionen ist diese Aussage ausreichend (Totaloxidationen, Vollhydrierungen, etc.) (siehe u.a. Holzwarth, A., Schmidt, H.W., Maier, W.F., Angewandte Chemie, 1998, 110, 19, 2788-2791; Reetz, M.T., Becker, M.H.,
5 Holzwarth, A., Angewandte Chemie, 1998, 110, 19, 2792-2795), bei anderen Reaktionen, speziell sogenannten Partialoxidationen von Kohlenwasserstoffen, genügt zur Beurteilung von katalytischen Eigenschaften eines Bausteins einer Materialbibliothek die Aussage über die Aktivität alleine nicht, da die Selektivität des Bausteins bei solchen Reaktionstypen meist eine größere Rolle als die Aktivität
10 spielt.

In WO 99/19724 wird eine optische Methode (REMPI) beschrieben, die es ermöglicht, durch die Kombination von ionisierender Anregung von im Abstrom eines Reaktors enthaltenen Gasen mit Detektion der ionisierten Moleküle durch
15 eine oder mehrere Elektroden, die sich am Reaktorausgang nahe der Stelle der Erzeugung der Ionen befindet, selektiv bestimmte Produkte im Abstrom eines Reaktors oder Reaktorarrays parallelisiert nachzuweisen. Über diese Methode können sowohl die Aktivität als auch die Selektivität der Katalysatoren unter realitätsnahen Bedingungen erprobt werden. Die Methode besitzt allerdings einen
20 durch die physikalische Meßtechnik bedingten Nachteil. Es ist für eine geringe Anzahl von organischen Molekülen einfach, charakteristische Ionen zu erzeugen, die einfach nachgewiesen werden können. Bei der Mehrzahl von organischen Molekülen entstehen allerdings jeweils sehr ähnliche Ionenfragmente bei dem Beschuß mit Laserlicht unter den für dieses Verfahren typischen Bedingungen.
25 Dies verhindert den eindeutigen Nachweis dieser Moleküle und die eindeutige Zuordnung von Aktivitäts- und Selektivitätsparametern zu den einzelnen Aktivmassen. Ein weiterer Nachteil der Methode ist, daß bei längerem Betrieb der Analyselektroden mit einer Verkokung oder Polymerisatbildung und damit einer Zerstörung der Elektroden durch das Produktgas zu rechnen ist.

Angesichts des vorstehend dargestellten Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der bislang bei der Analyse
5 derartiger Materialbibliotheken angewendeten Verfahren nicht aufweist und darüber hinaus in einfacher und schneller Weise Informationen über nützliche Eigenschaften, vorzugsweise katalytische Eigenschaften und hierbei insbesondere Aktivität und Selektivität von Bausteinen einer Materialbibliothek liefert.

10 Diese und weitere Aufgaben werden gelöst durch

ein Verfahren zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek umfassend ein Substrat mit mindestens zwei
15 einzelnen Bausteinen in mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten, das umfaßt:

- (ii) Einleiten mindestens eines Edukts in mindestens zwei voneinander
20 getrennte Abschnitte eines Substrats einer Materialbibliothek zur Durchführung einer chemischen oder physikalischen oder chemisch und physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten des Substrats, jeweils in Gegenwart des entsprechenden Bausteins, unter Erhalt jeweils eines Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt
- 25 (iii) Analyse des bei der Umsetzung gemäß (ii) erhaltenen Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt

dadurch gekennzeichnet, daß

30 die Analyse des Abstroms durch Aufnahme und Auswertung mindestens eines photoakustischen Signals erfolgt;

sowie durch

ein Verfahren, welches zusätzlich zu den oben genannten Schritten den folgenden weiteren vorgeschalteten Schritt (i) umfaßt:

- 5 (i) Erstellen der Materialbibliothek, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten des Substrats;

weiterhin durch

10

eine Vorrichtung zur Durchführung der zuvor beschriebenen Verfahren die umfaßt:

- 15 (1) Mittel zur Aufnahme von mindestens zwei einzelnen Bausteinen, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten,
 (2) Mittel zum Einleiten mindestens eines Edukts,
 (3) Einrichtung zur Detektion und Auswertung photoakustischer Signale.

20 Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff „Materialbibliothek“ bezeichnet dabei eine Anordnung mindestens zweier, vorzugsweise bis zu 10, weiter bevorzugt bis zu 100, insbesondere bis zu 1000 und weiter bevorzugt bis zu 100.000. Bausteine, die sich in mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten eines Substrats befinden.

25

Der Begriff „Baustein“ bezeichnet eine einzelne definierte Einheit, die sich in den jeweiligen voneinander getrennten Abschnitten des Substrats befindet, und die aus einer oder mehreren Komponenten bestehen kann.

Der Begriff „Substrat“ umfaßt prinzipiell sämtliche Einrichtungen mit einer starren oder halbstarren Oberfläche, die sowohl flach sein können als auch Vertiefungen oder Bohrungen bzw. Kanäle aufweisen können. Das Substrat muß geeignet sein die mindesten zwei einzelnen Bausteine in den mindestens zwei
5 verschiedenen voneinander getrennten Abschnitten physisch voneinander zu trennen. Vorzugsweise umfaßt das Substrat parallel durchgehende Kanäle und stellt weiter bevorzugt einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher dar. Die geometrische Anordnung der einzelnen Abschnitte zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Abschnitte in Art einer Reihe (quasi
10 eindimensional), eines Schachbrettmusters (quasi zweidimensional) oder in Kreisform (zirkular) angeordnet sein. Bei einem Substrat mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längsachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine
15 Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander, beabstandeten Bereiche wiedergeben. Die Abschnitte oder Rohre können - beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt - auch in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Abschnitten zueinander versetzt angeordnet sind.

20

Der Begriff Substrat beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine Vielzahl (mindestens 2) „Abschnitte“ aufweist. Vorzugsweise sind diese Abschnitte Rohre, können jedoch auch einzelne, physikalisch voneinander getrennte Abschnitte eines flachen oder Vertiefungen aufweisenden Substrats, z.B. in Form einer
25 Tüpfelplatte, darstellen. Vorzugsweise sind die Abschnitte als Kanäle ausgebildet. Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Substrats und laufen durch das Substrat hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen, bevorzugt vollständig parallel zueinander. Das Substrat kann dabei aus einem oder mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Es kann jede
30 geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei zueinander

parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet. Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein Beispiel eines derartigen Substrats ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle zwischen zwei parallelen Oberflächen verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl
5 ähnlicher Geometrien denkbar.

Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch das Substrat hindurchlaufende Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der Kanal kann
10 dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen ovalen, runden oder polygonalen Umriß mit geraden oder gebogenen Verbindungen zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen. Bevorzugt sind ein runder oder
15 gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel zueinander.

Die Begriffe "Rohrbündelreaktor" und "Wärmetauscher" beschreiben zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren,
20 wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder
25 Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt ein Substrat aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien

aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist. Die Geometrie der Kanäle (Bohrungen) kann dabei wie vorstehend für die Kanäle allgemein beschrieben frei gewählt werden. Die Kanäle (Bohrungen) müssen nicht durch Bohren angebracht werden, sondern können beispielsweise auch beim
5 Formen des Massivkörpers/Blocks, etwa durch Extrusion einer organischen und/oder anorganischen Formmasse, ausgespart werden (beispielsweise durch eine entsprechende Düsengeometrie bei der Extrusion). Im Unterschied zu den Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauschern ist der Raum im Körper zwischen den Kanälen beim Block immer durch das Massivmaterial ausgefüllt. Vorzugsweise ist
10 der Block aus einem oder mehreren Metallen aufgebaut.

Der Begriff "vorbestimmt" bedeutet, daß beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher oder identische Bausteine, wie z.B. Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer derart in z.B. einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher
15 eingebracht wird, daß die Zuordnung der jeweiligen Bausteine, wie z.B. Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer zu den einzelnen Rohren aufgezeichnet wird und später beispielsweise bei der Bestimmung nützlicher Eigenschaften, wie z.B. der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der einzelnen Bausteine, wie z.B. Katalysatoren abgerufen werden kann, um eine eindeutige Zuordnung für
20 bestimmte Meßwerte zu bestimmten Bausteinen zu ermöglichen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung und Verteilung der Bausteine auf die unterschiedlichen Bereiche rechnergesteuert, wobei die jeweilige Zusammensetzung eines Bausteins und die Position des Abschnitts im Substrat, z.B. Rohrbündelreaktor, in das der Katalysator oder Katalysatorvorläufer eingebracht wird, im Computer gespeichert
25 wird und später abgerufen werden kann. Der Begriff "vorbestimmt" dient damit der Unterscheidung gegenüber einer zufälligen oder statistischen Verteilung der einzelnen Bausteine auf die Abschnitte des Substrats.

Der Begriff „photoakustisches Signal“ umfaßt Schallsignale, die aufgrund der
30 Absorption von Licht durch das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das oder

die Edukte (Analyt) , erzeugt werden, wobei die Lichtquelle, vorzugsweise ein Laser, zeitlich moduliert ist. Die Modulation kann beispielsweise durch Zerhacken eines Dauerstrich-Lichtsignals oder durch Pulsen der Lichtquelle erfolgen.

5 Die Zuordnung der jeweiligen photoakustischen Signale zu den einzelnen Bausteinen/Abschnitten erfolgt entweder über akustische Laufzeitmessungen oder durch Zuordnung eines Schallsignals zu einer Abtastbewegung der Lichtquelle und/oder des Mikrofons.

10 Der Begriff „Analyt“ bezeichnet das oder die Umsetzungsprodukte und/oder das oder die Edukte, die mittels des photoakustischen Signals analysiert werden.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren der hier in Rede stehenden Art, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Substrat ein Rohr-
15 bündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Bereiche Kanäle, vorzugsweise Rohre sind, oder das Substrat ein Block aus einem Massivmaterial, der Bereiche, vorzugsweise Kanäle, aufweist, ist.

Ferner besitzen die mindestens zwei einzelnen Bausteine vorzugsweise nützliche
20 Eigenschaften und stellen weiter bevorzugt Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer, weiter bevorzugt anorganische Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und insbesondere Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer dar. Sie liegen dabei vorzugsweise jeweils als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor.
25 Im Rahmen der vorliegenden Verfahren können die einzelnen Bausteine gleich oder verschieden voneinander sein. Sofern sie verschieden voneinander sind, können die bei der Umsetzung gewählten Umsetzungsbedingungen gleich oder

verschieden sein, sofern die Bausteine gleich sind, sind vorzugsweise die Umsetzungsbedingungen in den einzelnen Bereichen unterschiedlich.

Stufe (i)

5

Die Herstellung der Materialbibliotheken bzw. der darin enthaltenen einzelnen Bausteine kann, wie nachfolgend allgemein dargestellt, durchgeführt werden, wobei bezüglich weiterer Details auf die WO 99/19724, die WO 96/11878 sowie die WO 99/41005 Bezug genommen wird. Im einzelnen sind folgende Methoden zu nennen:

10

Verfahren zum Aufbringen von dünnen Filmen, wie z.B. Elektronenstrahlaufdampfen, Sputtern, thermisches Aufdampfen, Plasmabedampfung, Molekularstrahl-Epitaxie, Abscheidung aus der Gasphase, Abscheidung mittels modulierbarem Laser; Co-Präzipitierung und Imprägnierung; Imprägnierung geeigneter Trägermaterialien, die z.B. poröses Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, wie vorher jeweils in die Abschnitte des Substrats eingebracht werden. Die Auftragung der Aktivkomponente(n) kann durch Aufbringen von Lösungen, Aufschlämmungen oder Pasten, die jeweils die Aktivkomponente(n) oder eine oder mehrere geeignete Verbindungen davon umfassen, durchgeführt werden. Bezüglich der verwendbaren Träger existieren keinerlei Beschränkungen, wobei hier insbesondere auf poröse und monolytische Träger hingewiesen sei.

15

20

Ferner ist es auch möglich Materialbibliotheken, die homogene Bausteine, z.B. homogene Katalysatoren umfassen, herzustellen. Dazu werden beispielsweise organometallische oder anorganometallische Verbindungen und/oder beliebige komplexe Moleküle, wie z.B. Enzyme unter Verwendung einer geeigneten Einrichtung, z.B. einer geeigneten Pipette mit mehreren Kanälen verwendet, um

25

die Bausteine in die entsprechenden voneinander getrennten Abschnitte einzubringen.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäß untersuchten Materialbibliotheken
5 durch folgende Vorgehensweisen erstellen, die anhand von den auch im Rahmen
der vorliegenden Erfindung vorzugsweise verwendeten anorganischen
Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern exemplarisch beschrieben
werden. Bezüglich weiterer Details der im folgenden beschriebenen
Vorgehensweisen (a) bis (f) wird auf die WO 99/41005 verwiesen.

10

Vorgehensweise (a) umfaßt die folgenden Schritte:

- 15 a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von
Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator
und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und
gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 20 a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Visko-
sitätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen
Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- 25 a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des
Substrats mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen,
Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbe-
stimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

- 5 a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorgehensweise (b) umfaßt die folgenden Schritte:

- 10 b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 15 b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- 20 b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Substrats vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und
- 25 b4) gegebenenfalls Aufheizen des Substrats mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis

1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorgehensweise (c) umfaßt die folgenden Schritte:

- 5
- c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,
- 10
- c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,
- 15
- c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),
- 20
- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Substrats mit der Mischung oder mehreren Mischungen,
- c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Substrats, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 25

- 5 c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Substrats, gegebenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorzugsweise umfaßt die Vorgehensweise die folgenden Schritte:

- 10 c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien
- 15 c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen beziehungsweise Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen unter Fällung der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente,
- 20 c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene Suspension,
- c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Röhre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit der Suspension,
- 25 c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für unterschiedliche Röhre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers bis die Röhre mit den

jeweils vorbestimmten Katalysatorzusammensetzungen beschichtet sind,

- 5 c6) Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Vorgehensweise (d) umfaßt die folgenden Schritte:

10

- d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

15

- d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

20

- d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

25

- d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Substrats vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,

- 5 d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen des Substrats, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Substrats vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,
- 10 d6) gegebenenfalls Aufheizen des Substrats mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 15 Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z.B. der Innenfläche der Rohre) des Substrats oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z.B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftschrift vergrößert werden. dies trifft insbesondere auf die Vorgehensweisen (a) und (c) bzw.
- 20 (b) und (d) zu.

Vorgehensweise (e) umfaßt die folgenden Schritte:

- 25 e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakten mit vorbestimmter Zusammensetzung,

- 5 e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Substrats, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.
- 10 e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur
- im Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.
- 15 Vorgehensweise (f) umfaßt die folgenden Schritte:
- 20 f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art außerhalb des Körpers,
- f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Substrats,
- 25 f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Substrats, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im

Bereich von 20 bis 1500 °C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

- 5 Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanallinneren im Körper zumindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

- 10 Die oben skizzierten Vorgehensweisen eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen, wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Wiley – VCH, Weinheim, 1997, beschrieben sind.

- 15 Bezüglich weiterer Einzelheiten bezüglich der Erstellung einer Materialbibliothek gemäß (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf den Abschnitt „Herstellung der anorganischen Heterogen-Katalysator-Arrays“ der WO 99/41005 verwiesen. In diesem Abschnitt wird die Erstellung einer Materialbibliothek (dort als „Array“ bezeichnet) anhand der Erstellung einer Materialbibliothek aus anorganischen Heterogenkatalysatoren detailliert beschrieben. Der Inhalt dieses Abschnitts der WO
20 99/41005 wird im übrigen voll umfänglich in dem Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen. Selbstverständlich läßt sich das dort beschriebene Konzept auch auf andere Bausteine, wie z.B. homogene Katalysatorsysteme, insbesondere metallorganische Systeme, organische Substanzen, wie z.B. pharmakologische Wirkstoffe, Polymere, Composit-
25 Materialien, insbesondere solche aus Polymeren und anorganischen Materialien, übertragen. Prinzipiell ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar auf alle Bereiche der Technik, in denen Formulierungen, also Zusammensetzungen mit mehr als einem Bestandteil, hergestellt und auf ihre nützlichen Eigenschaften untersucht werden. Anwendungsbereiche außerhalb der Materialforschung sind z.B.

Arzneimittelformulierungen, Formulierungen von Nahrungs- und
Nahrungsergänzungsmitteln, Futtermittel und Kosmetika.

Demgemäß ist die vorliegende Erfindung nicht auf die Bestimmung des nützlicher
5 Eigenschaften von bestimmten Katalysatormaterialien und
Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der vorstehend
erwähnten Mischungen kann dabei parallel oder nacheinander erfolgen und wird in
der Regel in automatisierter Form, z.B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder
Pipettierroboters, mittels Ink-Jet-Verfahren wie es beispielsweise in der US
10 5,449,754 beschrieben ist, sowie automatisierter Sputter- oder Elektrolyseverfahren,
durchgeführt.

Neben den vorstehend beschriebenen Vorgehensweisen (a) bis (f) ist es
selbstverständlich auch möglich, unterschiedliche Heterogenkatalysatoren in Form
15 von Vollkontakten oder Trägerkatalysatoren nach bekannten, beispielsweise
kombinatorischen Verfahren, mit vorbestimmter Zusammensetzung herzustellen und
jeweils eines oder mehrere vorbestimmte Abschnitte, vorzugsweise Rohre eines
Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers oder in diese einzuführende Röhren bzw.
Hilfsträger, mit jedem dieser vorgefertigten Heterogenkatalysatoren zu beschicken.

20

Stufe (ii)

Die Durchführung der chemischen oder physikalischen oder chemischen und
physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei von einander
25 getrennten Abschnitten des Substrats, wobei ein Abstrom umfassend mindestens ein
Umsetzungsprodukt erhalten wird, gemäß Stufe (ii) kann wie folgt durchgeführt
werden.

Zunächst kann, falls nötig, der Katalysator im Substrat aktiviert werden. Dies kann durch thermische Behandlung unter Inert- oder Reaktivgasen oder andere physikalische und/oder chemische Behandlungen durchgeführt werden. Anschließend wird das Substrat auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur
5 gebracht und danach ein fluides Edukt, das eine Einzelverbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen sein kann, durch einen, mehrere oder alle der Abschnitte, vorzugsweise Kanäle, des Substrats durch- oder entlangeleitet.

Das fluide Edukt, bestehend aus einem oder mehreren Reaktanden, ist in der Regel
10 flüssig oder bevorzugt gasförmig. Vorzugsweise erfolgt die Testung von z.B. Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende Beaufschlagung einzelner, mehrerer oder aller Abschnitte, vorzugsweise Rohre eines beschichteten Rohrbündelreaktors, mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten. Zu
15 nennen sind hierbei beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und so weiter, sowie sauerstoffhaltige Gase, wie z.B. Luft, O₂, N₂O, NO, NO₂, O₃ und/oder z.B. Wasserstoff. Darüber hinaus kann auch ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff oder ein Edelgas zugegen sein. Die Umsetzungen werden in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 1200 °C, bevorzugt bei 50 bis 800 °C und insbesondere bei 80 bis 600 °C
20 durchgeführt, wobei mittels einer geeigneten Einrichtung die parallele oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Abschnitte sichergestellt wird.

Der erhaltene Abstrom, umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt wird
25 anschließend entweder aus einzelnen oder mehreren Abschnitten des Substrats aufgefangen und vorzugsweise getrennt, nacheinander oder vorzugsweise parallel analysiert und die Analyseergebnisse ausgewertet.

Dabei können auch mehrere Umsetzungen, jeweils unterbrochen durch einen Spülschritt mit einem Spülgas, bei gleicher oder verschiedenen Temperaturen nacheinander durchgeführt und analysiert werden. Selbstverständlich sind auch identische Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen möglich.

5

Dabei wird vorzugsweise zu Beginn des Verfahrens der gesammelte Abstrom der gesamten Bibliothek analysiert, um festzustellen, ob überhaupt eine Umsetzung stattfindet. Auf diese Art und Weise lassen sich Gruppen von Bausteinen in sehr schneller Weise dahingehend analysieren, ob sie überhaupt nützliche Eigenschaften, z.B. katalytische Eigenschaften aufweisen. Selbstverständlich können nach 10 Durchführung dieses „Grob-Screenings“ wiederum einzelne Gruppen von Bausteinen zusammen analysiert werden, um wiederum festzustellen, welche Gruppe von Bausteinen, sofern in der Materialbibliothek mehrere derartige Gruppen von Bausteinen vorhanden sind, katalytische Eigenschaften aufweisen.

15

Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von z.B. Heterogenkatalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem 20 Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter Reaktionen sind 25 vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methylchlordsilanen, Ölraffination, oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, 5 Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene Photokatalyse, Synthese von Ethern, insbesondere MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, 10 Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Dimerisierungen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen und zur Materialprüfung, und dabei insbesondere zur Bestimmung von 15 Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr Komponenten an Oberflächen oder Substraten, insbesondere bei Composit-Materialien.

Die Ableitung der jeweiligen Abströme umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder das Edukt, das vorzugsweise aus den jeweiligen 20 Abschnitten getrennt erhalten wird, erfolgt vorzugsweise über eine Einrichtung, die mit den jeweiligen Abschnitten gasdicht verbunden ist. Insbesondere sind zu nennen. Probeentnahme mittels geeigneter Flußführung, wie z.B. Ventilschaltungen und mobile Kapillarsysteme (Schnüffelvorrichtung). Dabei können die einzelnen Abströme der einzelnen, mehreren oder aller Abschnitte separat abgeleitet und über 25 eine Ventilschaltung anschließend separat analysiert werden.

Die z.B. computergesteuerte, mechanische bewegliche „Schnüffelvorrichtung“ umfaßt eine Schnüffelleitung für den zu entnehmenden Abstrom, die im wesentlichen automatisch auf, in/oder über dem Ausgang des jeweiligen Abschnitts 30 positioniert wird und anschließend den Abstrom entnimmt. Details bezüglich der

Anordnung einer derartigen „Schnüffelvorrichtung“ lassen sich ebenfalls der bereits mehrfach zitierten WO 99/41005 entnehmen.

Vorzugsweise wird jedoch im „freien“ Gasraum analysiert. Dabei wird der Abstrom
5 des gesamten Substrats mit Licht analysiert und das entstehende photoakustische
Signal einem oder mehreren Abschnitten/Bausteinen des Substrats zugeordnet
werden.

Stufe (iii)

10

Die Analyse des bei der Umsetzung gemäß Stufe (ii) erhaltenen Abstroms wird
erfindungsgemäß durch Aufnahme und Auswertung mindestens eines
photoakustischen Signals durchgeführt. Prinzipiell begrenzen sich die elementaren
Anforderungen an ein erfindungsgemäß verwendbares photoakustisches
15 Detektionssystem auf folgende wesentliche Merkmale:

1. Molekülschwingungen, Rotationsbewegungen, elektronische
Anregungszustände, chemische Reaktionen oder Kombinationen aus diesem
Prozessen chemischer Verbindungen, die sich im Umsetzungsprodukt und/oder
20 dem Edukt befinden, anregende Lichtquelle;
2. mindestens eine Meßeinrichtung zur Aufnahme der photoakustischen Signale,
z.B. Druckgradientenwandler wie Mikrofone, Druckwandler wie Barometer,
oder Kombinationen aus diesen, wie z.B. Ultraschallwandler.
- 25
3. mindestens eine Datenaufnahme- und Auswertungseinheit zur Auswertung der
erzeugten photoakustischen Signale, sowie

4. gegebenenfalls eine Auffangeinrichtung, vorzugsweise eine Meßküvette, in der der Abstrom gasförmig, flüssig oder fest enthalten ist, wobei jedoch im einfachsten Fall auch im freien Gasraum gearbeitet werden kann.

5

Als anregende Lichtquelle kann jede monochromatische Lichtquelle verwendet werden. Insbesondere wird Laserlicht, vorzugsweise Laserlicht verschiedener Wellenlängen, weiter bevorzugt modulierbares Laserlicht eingesetzt, insbesondere Laserlicht von einem verstimmbaren, modulierbaren oder mit einem Blendensystem versehenen CW-Laser, wobei Wellenlängen im mittleren Infrarot-Bereich, d.h. im Bereich von 1 bis $20 \mu\text{m}^{-1}$ bevorzugt sind. Bezüglich des eingesetzten Lasers gibt es keinerlei Einschränkungen, sofern dieser bei einer Wellenlänge arbeitet, die molekülcharakteristischen Banden entspricht. Prinzipiell können Gas-, Farbstoff-, Festkörper- und Halbleiter-Laser eingesetzt werden. Die Verwendung von Laserlicht hat den Vorteil, daß es sich dabei um eine hochkohärente, monochromatische Lichtquelle mit hoher Leistung handelt, die ein sehr genaues „Abtasten“ einzelner Frequenzen und damit molekülcharakteristischer Schwingungen erlaubt. Obwohl es prinzipiell ausreicht, eine Laserlichtquelle zu verwenden, die entsprechend den im Abstrom zu erwartenden Verbindungen bzw. deren Absorption angepaßt ist, bietet es sich an, einen oder mehrere durchstimbare Laser zu verwenden, um Absorptionsexperimente an mehreren unterschiedlichen Stoffen durchführen zu können. Diese Arbeitsweise ermöglicht sowohl die Bestimmung des Umsatzes (Aktivität) und der Selektivität des verwendeten Katalysators. Darüber hinaus ist es insbesondere bei komplexen Produktgemischen im Abstrom nützlich, die Möglichkeit zu besitzen, in verschiedenen Absorptionsbanden eines Moleküls einstrahlen zu können, und damit das oder die gesuchten Produkte und/oder Edukte von Nebenprodukten, die teilweise übereinstimmende Absorptionsbanden mit dem gewünschten Produkt/Edukt aufweisen, zu eliminieren.

Insbesondere sind folgende Lasersysteme zum Einsatz im vorliegenden Verfahren geeignet:

5 Festkörperlaser, insbesondere solche, die im Wellenlängenbereich von 430 bis 2000 nm arbeiten, wie z.B. Nd-YAG-Laser, die vorzugsweise mit optischen parametrischen Oszillatoren ausgerüstet werden; verstimmbare Gaslaser, wie z.B. CO₂- und CO-Laser, HeNe-Laser; Farbstoff-Laser, insbesondere solche die im mittleren Infrarot-Bereich von vorzugsweise 1 bis 20 μm^{-1} emittieren; Halbleiterlaser.

10

Eine Modulation des Lichts, insbesondere des Laserlichts, ist erforderlich. Dies kann in dem Fachmann bekannter Weise durchgeführt werden, wobei insbesondere folgende Verfahren/Systeme zu nennen sind:

15 Chopper-Systeme, wie z.B. mechanische Blenden, optische parametrische Oszillatoren; geeignete Filter-/Polfilter-Schaltungen; geeignete Dreh- und/oder Schwingspiegelsysteme oder elektrische Leistungsmodulation der Laserleistung. Neben diesen Verfahren der Amplitudenmodulation kann jedoch auch die Frequenz moduliert werden, indem man in und aus der Absorptionswellenlänge „fährt“.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Laserlicht parallel oder senkrecht oder in einem beliebigen Winkel zum Abstrom eingestrahlt werden.

Bezüglich weiterer Details wird auf Applied Optics 1996, 35, S. 4065 - 4085, Optical Engineering, 1995, 34, S. 1916 - 1922 sowie Infrared Physics & Technology, 1997, 38, S. 423 - 435 verwiesen, deren Inhalt vollumfänglich in den Kontext der
25 vorliegenden Erfindung aufgenommen wird.

Die Detektion des photoakustischen Signals erfolgt erfindungsgemäß mit einem oder mehreren Mikrofonen, die das oder die ankommende(n) Schallsignal(e) in elektrische Signale umwandeln können.

Dabei kann allgemein wie folgt vorgegangen werden:

- 5 1. Aufnahme des Signals in einer Küvette bzw. dem freien Abstrom mittels mikrofonischer Meßeinrichtung;
2. Signalfilterung über geeignete Verstärkertechnik, wie z.B. Lock-in-Technik;
3. Auswertung des Signals über analoge und/oder digitale Auswerteelektronik;
4. Ggfls. kann mit einem Referenzsignal geeicht werden, das in einer Referenzküvette und/oder dem freien Abstrom und/oder einem Referenzabschnitt und/oder einer mikrofonischen Referenz-Meßeinrichtung erzeugt wird.

15

Dabei wird erfindungsgemäß so gearbeitet, daß jeweils ein Mikrofon pro Abschnitt, vorzugsweise jeweils ein Mikrofon für mehr als einen Abschnitt und insbesondere nur ein Mikrofon pro Substrat (= für alle Abschnitte) angeordnet wird.

20

Der Abstrom kann in einer Meßküvette gesammelt und analysiert werden. Dabei kann mit einer resonanten oder nicht-resonanten Küvette gearbeitet werden. Vorzugsweise findet eine Analyse und die Ermittlung der nützlichen Eigenschaft eines Bausteins in einem oder mehreren der Abschnitte des Substrates im freien
25 Abstrom über sequentielle Abtastung oder Laufzeit-Meßverfahren statt.

Die anfallenden Daten werden dann mit einer Datenaufnahme- und Auswerteeinheit analysiert.

Die vorliegende Erfindung wird nunmehr anhand von bevorzugten Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen nochmals näher erläutert.

Dabei entspricht die Figur 1 dem prinzipiellen Aufbau der Meßeinrichtung zur Aufnahme eines photoakustischen Signals unter Zuhilfenahme einer resonanten oder nicht-resonanten Meßküvette.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der pro Abschnitt des Substrats ein Mikrofon angeordnet ist und die Analyse des Abstroms im freien Gasraum stattfindet.

15

Figur 3 zeigt für eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die Anzahl der Mikrofone geringer ist als die Anzahl der Bausteine bzw. Abschnitte.

Figur 4 zeigt eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der eine sequentielle Anregung und Analyse des photoakustischen Signals stattfindet.

Aufnahme und Auswertung der photoakustischen Signale unter Verwendung mindestens einer Meßküvette (Figur 1)

Im Abstrom eines Reaktors (40) umfassend mehrere Abschnitte, die jeweils einen Katalysator umfassen, wird eine oder mehrere Meßküvetten (41) derart angeordnet, daß jede Meßküvette (41) einem Katalysator durch eine geeignete Flußführung, wie

z.B. eine Ventilschaltung oder Schnüffleinrichtung zugeordnet ist. Dies kann zum Beispiel durch den Einsatz eines Rohrbündelreaktors, in dessen Rohre unterschiedliche oder identische Katalysatoren vorliegen, realisiert werden. Durch an die Einzelrohre adaptierte Kapillaren können die Abströme in die Meßküvetten (41) 5 geleitet werden. Die Einzelkapillaren können dabei so aufgebaut sein, daß durch ein Loch an einem der verspiegelten Enden der Meßküvette (41) mit dem Laser (10) ein Laserstrahl (11) eingestrahlt wird. Dieser Strahl wird am anderen verspiegelten Ende (21) der Meßküvette (41) reflektiert, wobei die verspiegelten Enden (21) der Küvette (41) vorzugsweise im Brewster-Winkel fixiert sind. Durch die Verspiegelung wird 10 eine interne Reflektion in der Küvette (41) erzielt, was eine Verstärkung des Signals zur Folge hat. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit können auch Langwegzellen eingesetzt werden. Dabei kann die Küvette (41) so ausgeführt sein, daß bei geeigneter Pulsfrequenz des anregenden Lasers (10) eine resonante Schallwelle entsteht, wodurch die Signalintensität erheblich verstärkt wird. Es ist jedoch möglich 15 in nicht resonantem Zustand zu arbeiten. Sowohl bei Vorliegen einer resonanten als auch einer nicht resonanten Schallwelle ist das Mikrofon (30) vorteilhaft an der seitlichen Küvettenwand in der Mitte des Strahlengangs zwischen beiden Spiegeln (20, 21) angeordnet, wobei hier jedoch auch andere Ausführungsformen, wie zum Beispiel eine nicht mittige Anordnung des Mikrofons (30), möglich ist.

20

Durch die Verwendung von Küvetten mit reflektierenden Enden (Spiegeln (21)) findet eine interne Meßsignalverstärkung derart statt, daß äußerst geringe, d.h. bis in den ppb-Bereich, Konzentrationen an Zielmolekülen in großer Verdünnung bestimmt werden kann. Ein weiterer Vorteil einer derartigen Küvettenanordnung ist 25 die sehr exakte nachvollziehbare Gasmenge, die durch Gasein-/und -auslässe (42) durch die Küvette strömt, wodurch eine einfache Überprüfung, beispielsweise der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration der Analyten in der Küvette möglich ist. Dabei ist es selbstverständlich möglich über die Gaseinlässe die Strömungsgeschwindigkeit bzw. den Durchsatz an Abstrom genau festzulegen.

30

Dadurch wird es insbesondere möglich, unter gut definierten Flüssen zu arbeiten und die Konzentration der Produkte im Abstrom genau zu bestimmen, was für eine genaue Abschätzung der Selektivität des verwendeten Katalysators überaus wichtig ist.

5

Ausführungsform mit jeweils einem Detektor/Mikrofon über dem Auslaß der einzelnen Reaktionskanäle (Figur 2)

10 In dieser Ausführungsform ist in einem Reaktor (43) mit n Gaseinlässen (44) mit einer Anzahl von n Reaktionskanälen mit Katalysatoren (1, 2, 3, ..., n) ein Mikrofon (31) angeordnet. Die Reaktionskanäle sind dabei so angeordnet, daß der Lichtstrahl (12) des Lasers über geeignete Spiegelvorrichtungen am Abstrom aller Kanäle entlang- bzw. vorbeigeführt wird. Tritt nun im Abstrom einer der Kanäle ein
15 Umsetzungsprodukt auf, daß die jeweilige Wellenlänge des Lasers absorbiert, so wird hier direkt am Reaktionskanal die durch die Wärme verursachte Ausdehnung des Gases durch das Mikrofon (31) detektiert. Dabei werden die Reaktionskanäle, die Anordnung der Mikrofone und die Schaltung der Elektronik so ausgelegt, daß aus den Laufzeitunterschieden der Schallwellen eine eindeutige Zuordnung der Schallpulse zu den einzelnen Kanälen möglich wird.

20

Die Zuordnung des photoakustischen Signals zu einem jeweiligen Abschnitt/Baustein erfolgt in diesem Fall über die Messung der Laufzeitdifferenz. Dabei kann ein Triggersignal, das über die Lichtquelle geschaltet wird, zur Auswertung verwendet werden.

25

Anordnung einer Anzahl von Mikrofonen um und/oder unter und/oder über einer Anzahl von Reaktionskanälen, die vom Reaktionsgas durchströmt werden, wobei die Anzahl der Mikrofone kleiner ist als die Anzahl der Katalysatoren (Figur 3)

Hierbei wird um und/oder unter und/oder über einer Anordnung von Katalysatoren (45), die in einzelnen Rohren untergebracht sein können, oder sich auf einer durch- oder überströmten Platte befinden, eine bestimmte Anzahl von Mikrofonen (32) um
5 und/oder unter und/oder über Laseranordnung (14) befestigt, wobei die Mikrofone (32) in bestimmten, bezüglich der Positionen der Katalysatoren in der Anordnung (45) wohl definierten Positionen sitzen oder über eine geeignete Motorentechnik über dem Substrat verfahrbar angeordnet sind. Das Laserlicht (15) wird durch eine geeignete Spiegelanordnung (22) über die Anordnung (45) gelenkt. Tritt über einer
10 der Katalysatoren das erwartete Produkt auf, so tritt durch den photoakustischen Effekt eine Erwärmung des Gases über dieser Stelle auf. Der entstehende Schalldruck wird nun von den verschiedenen Mikrofonen (32), die über der Anordnung (45) angeordnet sind, detektiert. Dabei unterscheidet sich durch die Laufzeit der Schallwelle aber immer der Zeitpunkt, zu dem das Signal von den
15 Mikrofonen (32) detektiert wird. Durch die Laufzeitdifferenz kann bei entsprechender Auswertung der Abschnitt, an dem die Zielmoleküle im Gasstrom aufgetreten sind, festgestellt werden. Somit ist eine Bestimmung der Aktivität und der Selektivität eines Bausteins innerhalb des Substrats, sowie eine Bestimmung der Position der Schallquelle, also des jeweiligen Abschnitts/Bausteins möglich.

20

Neben der beschriebenen flächigen, 2-dimensionalen Substrat-Anordnung sind auch andere Substratanordnungen möglich. Ferner können die einzelnen Abschnitte auch sequentiell, beispielsweise durch Abtasten mit der Lichtquelle und/oder dem Mikrofon analysiert werden.

25

Zentrale Anordnung von Lichtquelle und Mikrophon in einem kreisförmigen Substrat zur hochintegrierten sequentiellen Analyse der Abströme der einzelnen Abschnitte (Figur 4)

Bei dieser Ausführungsform werden die Abströme der einzelnen Abschnitte (46) kreisförmig um einen drehbaren Spiegel (23) angeordnet, neben oder an dem sich ein oder mehrere vorzugsweise drehbare Mikrofone (33) befinden. Die Einkopplung des Laserstrahls (16) in den Spiegel (23) findet in einem beliebigen Winkel, bevorzugt orthogonal zu der kreisförmigen Anordnung der Abschnitte (46) statt. Durch den Spiegel (22) wird das Laserlicht (16) auf den Abstrom der einzelnen Kanäle gelenkt. Die Detektion des photoakustischen Signals findet durch das/die verfahrbar und/oder fest installierten Mikrofone (33) statt. Durch die beschriebene Anordnung wird eine hochintegrierte, sequentielle Analyse der einzelnen Abschnitte/Bausteine (46) mit einer minimalen Anzahl an Mikrofonen (33) möglich.

Wie sich aus obigem ergibt, ist es im Rahmen des vorliegenden Verfahrens in relativ einfacher und insbesondere schneller Weise möglich, eine große Anzahl von Bausteinen, insbesondere Katalysatoren bezüglich ihrer nützlichen Eigenschaften zu analysieren. Dabei stehen bei Katalysatoren deren relative Aktivität und Selektivität im Vordergrund, wobei die Katalysatoraktivität proportional zur Intensität des Signals und die Selektivität über die unterschiedliche Absorptionswellenlänge bestimmt werden kann.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Durchführung des oben skizzierten Verfahrens, die umfaßt:

- (4) Mittel zur Aufnahme von mindestens zwei einzelnen Bausteinen, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten,
- (5) Mittel zum Einleiten mindestens eines Edukts,
- (6) Einrichtung zur Detektion und Auswertung photoakustischer Signale.

Dabei wird bezüglich besonderes bevorzugter Ausführungsformen dieser Vorrichtung auf die vorstehenden Erläuterungen bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens verwiesen.

5

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des hierin beschriebenen Verfahrens sowie der hierin beschriebenen Vorrichtung zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften von Bausteinen einer Materialbibliothek, insbesondere zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität von Bausteinen, die katalytische Eigenschaften besitzen.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere so durchgeführt, daß mindestens einer, vorzugsweise alle, der Schritte (i) bis (iii), wie vorstehend detailliert beschrieben, jeweils parallel durchgeführt werden, wodurch das hier in

15

Rede stehende Verfahren in besonders schneller Weise die Bestimmung von nützlichen Eigenschaften von Bausteinen einer Materialbibliothek ermöglicht. Dabei lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren auch Automaten, wie z.B. Roboter einsetzen.

hte GmbH

4. Februar 2000
H30887 Ri/Hc/mh

5

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten, das umfaßt:

10

(ii) Einleiten mindestens eines Edukts in mindestens zwei voneinander getrennte Abschnitte eines Substrats einer Materialbibliothek zur Durchführung einer chemischen oder physikalischen oder chemisch und physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten des Substrats, jeweils in Gegenwart des entsprechenden Bausteins, unter Erhalt jeweils eines Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt

15

(iii) Analyse des bei der Umsetzung gemäß (ii) erhaltenen Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt

20

dadurch gekennzeichnet, daß

die Analyse des Abstroms durch Aufnahme und Auswertung mindestens eines photoakustischen Signals erfolgt.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, das folgenden weiteren vorgeschalteten Schritt (i) umfaßt:

(i) Erstellen der Materialbibliothek, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten des Substrats.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als
Lichtquelle zeitlich moduliertes monochromatisches Licht, vorzugsweise
Laserlicht und zur Detektion des photoakustischen Signals mindestens ein
5 Mikrophon eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das
Laserlicht in der Frequenz und/oder der Amplitude, vorzugsweise durch
Pulsen oder Zerhacken (choppen), moduliert wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils ein
Mikrophon über jedem der Abschnitte, vorzugsweise jeweils ein
Mikrophon über mehr als einem der Abschnitte und insbesondere nur ein
Mikrophon pro Substrat angeordnet wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
die Schritte (i) bis (iii) jeweils parallel und/oder sequentiell durchgeführt
werden.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens die Schritte (ii) und (iii), vorzugsweise alle Schritte (i) bis (iii)
zueinander parallel durchgeführt werden.
- 25 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß das Substrat ein Rohrbündelreaktor oder
Wärmetauscher ist und die Abschnitte Kanäle, vorzugsweise Rohre sind,
oder das Substrat ein Block aus einem Massivmaterial, der Bereiche,
vorzugsweise Kanäle, aufweist, ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens zwei einzelnen Bausteine katalytische Eigenschaften besitzen, vorzugsweise Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer, weiter bevorzugt anorganische Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und insbesondere Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind, und jeweils als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung ausgewählt wird unter:
- Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methylchlorsilanen, Ölraffination, oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, heterogene Photokatalyse, Synthese von Ethern, insbesondere MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Dimerisierungen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 3 bis 10, die umfaßt:

- (1) Mittel zur Aufnahme von mindestens zwei einzelnen Bausteinen, umfassend ein Substrat mit mindestens zwei verschiedenen, voneinander getrennten Abschnitten,
 - (2) Mittel zum Einleiten mindestens eines Edukts,
 - 5 (3) Einrichtung zur Detektion und Auswertung photoakustischer Signale.
-
- 12. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder der
10 Vorrichtung nach Anspruch 11 zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität von Bausteinen, die katalytische Eigenschaften besitzen.

hte GmbH

4. Februar 2000
H30887 Ri/Hc/mh

5

Zusammenfassung

Verfahren zur Bestimmung von nützlichen Eigenschaften einzelner Bausteine einer Materialbibliothek umfassend ein Substrat mit mindestens zwei einzelnen Bausteinen in mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten, das umfaßt:

10

- (ii) Einleiten mindestens eines Edukts in mindestens zwei voneinander getrennte Abschnitte eines Substrats einer Materialbibliothek zur Durchführung einer chemischen oder physikalischen oder chemisch und physikalischen Umsetzung des Edukts in den mindestens zwei voneinander getrennten Abschnitten des Substrats, jeweils in Gegenwart des entsprechenden Bausteins, unter Erhalt jeweils eines Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt

15

- (iii) Analyse des bei der Umsetzung gemäß (ii) erhaltenen Abstroms umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt und/oder Edukt

20

wobei die Analyse des Abstroms durch Aufnahme und Auswertung mindestens eines photoakustischen Signals erfolgt.

(Fig.1)

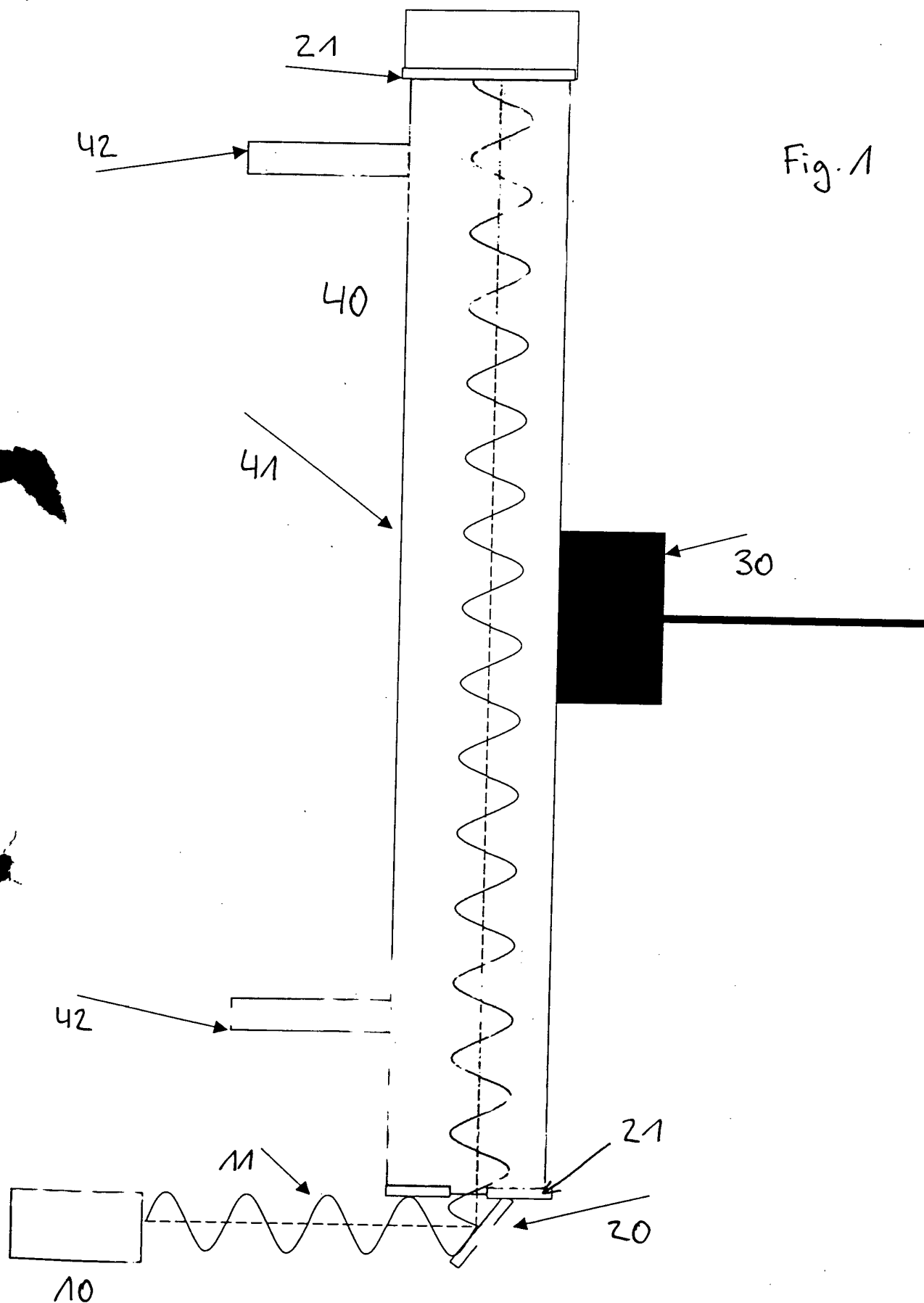
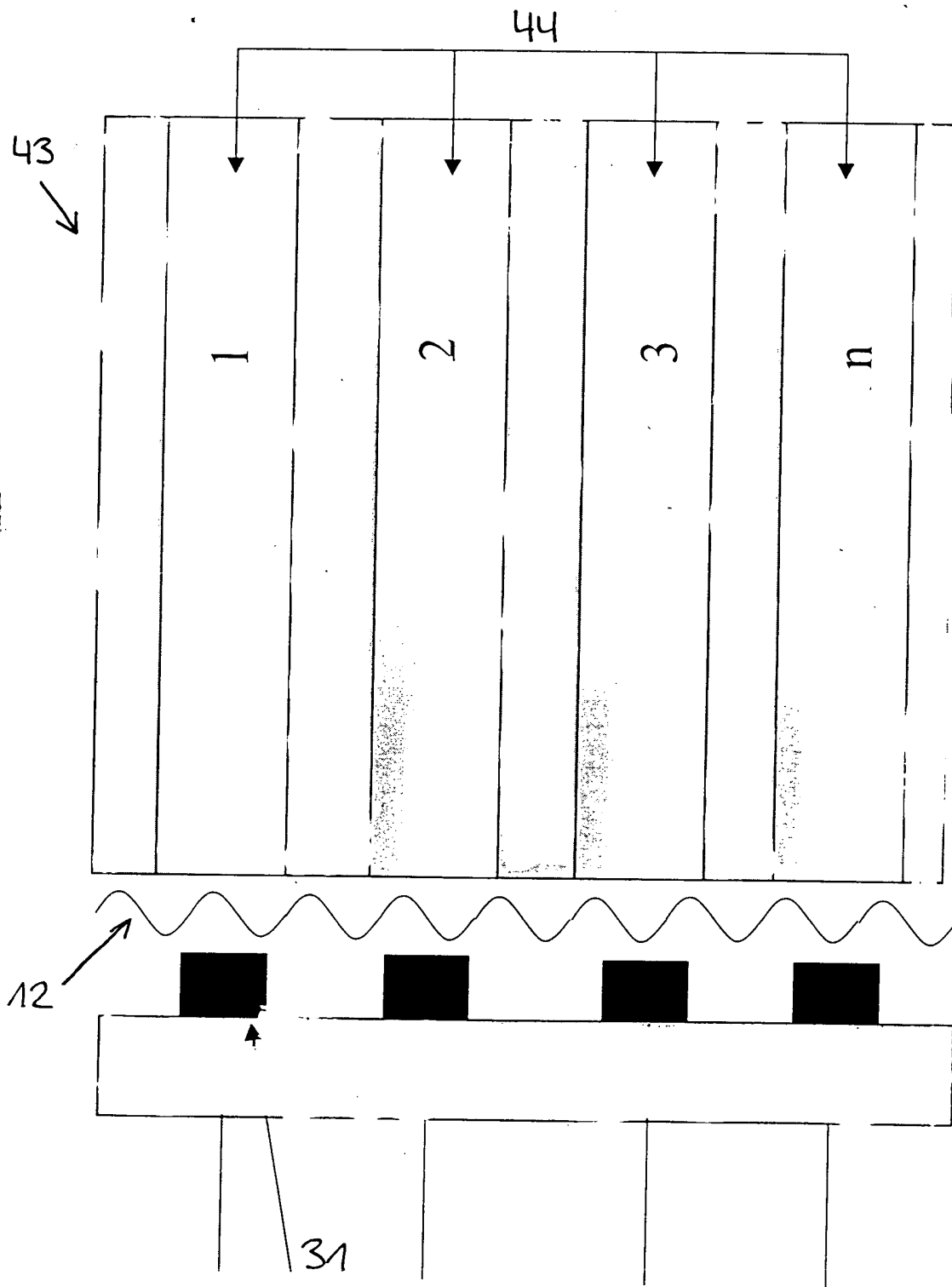


Fig. 2



3/4

Fig. 3

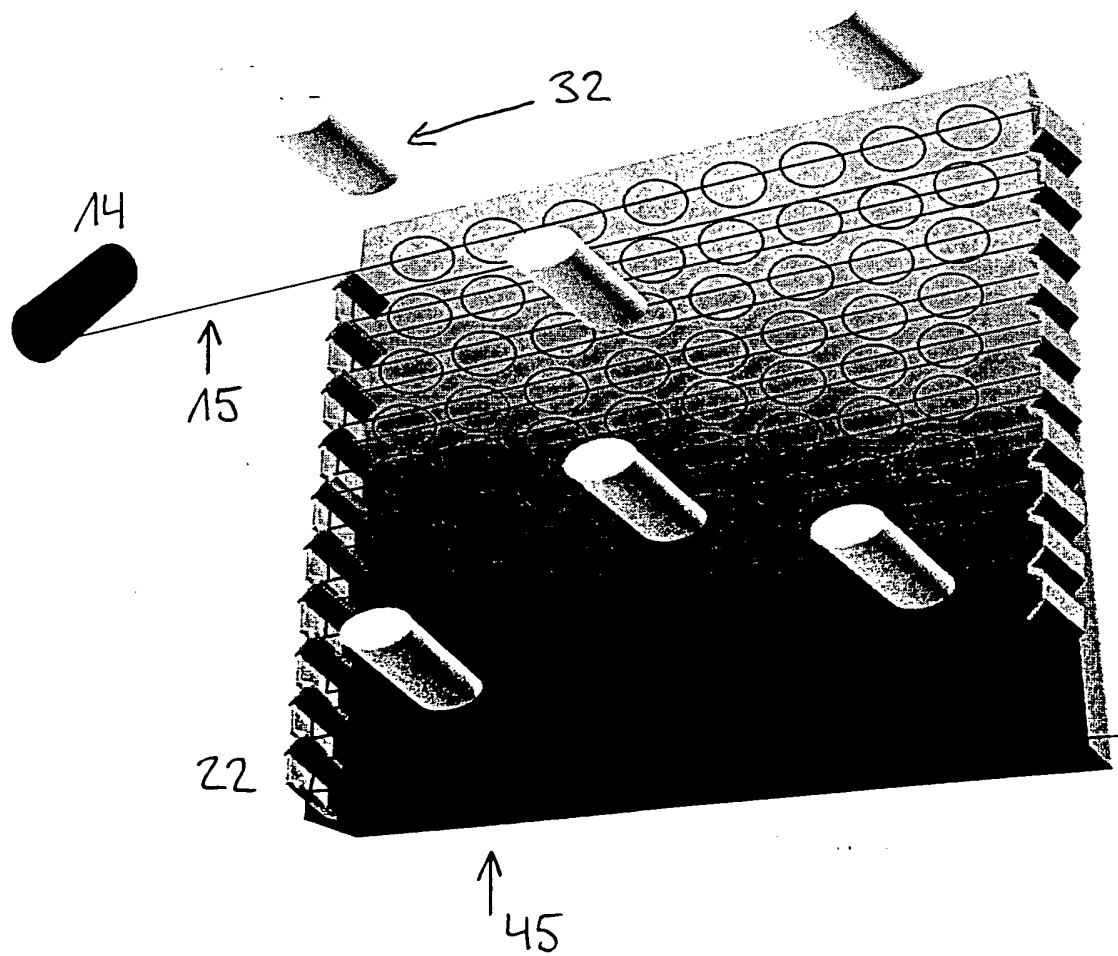


Fig. 4

